

# VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982 : 150

KAJAANI OY:N SULFIITTISELLU-  
JA PAPERITEHTAAN JÄTEVESIEN  
VAIKUTUKSISTA KIRJOLOHEN FYSIO-  
LOGIAAN

Veijo Miettinen  
Tarja Nakari  
Marja Ruoppa





1982 : 150

KAJAANI OY:N SULFIITTISELLU-  
JA PAPERITEHTAAN JÄTEVESIEN  
VAIKUTUKSISTA KIRJOLOHEN FYSIO-  
LOGIAAN

Veijo Miettinen  
Tarja Nakari  
Marja Ruoppa

PAINOPAikka: vesihallituksen monistamo

## A L K U L A U S E

Tutkimukset rahoitettiin pääosin Kainuun vesipiirin alueella kertyvillä vesiensuojelumaksuilla. Osarahoituksena käytettiin Maj ja Tor Nesslingin säätiöltä saatua apurahaa tutkimukseen "Myrkyllisyystestien ja fysiologisten menetelmien käyttö vesitutkimuksissa".

Haluamme kiittää tutkimuksen valvontaryhmään kuuluneita sekä Kainuun vesipiirin henkilökuntaa, erityisesti ylitarkastaja Sirkka-Liisa Markkasta avusta tutkimuksen käytännön järjestyksessä. Björn-Erik Lönn ja Helen Stenbäck avustivat näytteenotossa, Jarl Hemming suoritti vesi- ja kudospäytteistä hartsihappo- ja kloorifenolianalyysit. Dosentit Antti Soivio Helsingin yliopistosta ja Bjarne Holmbom Åbo Akademista ovat antaneet arvokkaita neuvoja tutkimusraporttia laadittaessa.

Vuoden 1981 tutkimusten rinnalla tehtiin myös bakteeritoksiisuustestejä. Näiden tulokset ovat erillisessä raportissa (VH:n monistesarja 1982: 129).

Tutkimuksen tuloksilla on osallistuttu Nordforskin koordinoimaan yhteispohjoismaiseen projektiin "Ekotoksikologiska metoder i akvatisk miljö" 1979-1982.

Helsingissä marraskuussa 1982

Tekijät



## S I S Ä L L Y S

## Sivu

1	JOHDANTO	7
2	KALATESTIEN KÄYTÖSTÄ VESITUTKIMUKSISSA	8
	2.1 Yleistä	8
	2.2 Kalojen fysiologisten muutosten merkitys	8
3	VESISTÖALTISTUKSET	13
	3.1 Tutkimusalueet	13
	3.2 Koejärjestelyt	15
	3.3 Näytteenotto ja analyysimenetelmät	15
	3.4 Tulokset ja tulosten tarkastelu	18
	3.4.1 Fysiologiset tutkimukset	18
	3.4.2 Haitallisten aineiden pitoi- suudet vesistössä ja niiden kertyminen kaloihin	28
	3.4.3 Kalojen haju- ja makututki- mukset	31
	3.4.4 Yhteenvedo vesistöaltistuksen tuloksista	31
4	JÄTEVESIEN MYRKYLLISYYS KALOILLE	32
	4.1 Koejärjestelyt	32
	4.2 Tulokset ja tulosten tarkastelu	34
5	TIIVISTELMÄ	36





## 1 JOHDANTO

Puunjalostusteollisuuden jätevesien kalafysiologisia vaikutuksia on vesihallituksessa tutkittu vuodesta 1977 lähtien. Ensimmäinen tutkimus tehtiin yhteistyössä Helsingin yliopiston eläintieteen laitoksen fysiologian osaston tutkijoiden kanssa. Siinä selvitettiin sulfaattiselluloosatehtaan jätevesien vaikutuksia vesistön tilaan ja vaikutusalueen laajuutta Etelä-Saimaalla sumputtamalla kirjolohia vesistössä sekä tutkimalla vesistöä pyydettyjä särkiä. Tutkimuksessa pyrittiin lisäksi selvittämään kalafysiologisten menetelmien käyttökelpoisuutta käytännön vesiensuojelutyössä (Soivio ym. 1979).

Saatujen tulosten perusteella tutkimustoimintaa laajennettiin niin selluloosa- ja paperiteollisuuden kuin myös metalli- ja kemian teollisuuden jätevesien vaikutusten arviointiin. Vuonna 1978 aloitettiin A. Ahlström Oy:n Varkauden tehtailla tutkimus, jossa neljän vuoden aikana on tutkittu integroidun metsäteollisuuden jätevesien vaikutusta vastaanottavan vesistön eliöstöön levä-, bakteeri-, pohjaeläin- ja kalatestein. Lisäksi pyrittiin selvittämään jätevesien tehostettuun puhdistukseen rakennetun ilmastetun lammikon vaikutusta jätevesien myrkyllisyyteen (Väliraportti v. 1978-1979 tutkimuksista: Kuopion vesipiirin vesitoimisto 1980). Vuonna 1979 selvitettiin Oy. Wilh. Schaumanin Pietarsaaren tehtilla aktiivilietepuhdistamossa käsiteltyjen kuorimo- ja valkaisuvesien myrkyllisyyttä kalatestein (Miettinen ym. 1982).

Kajaani Oy:n tehtaiden jätevesien vaikutuksia vesistössä on todettavissa paitsi lähialueella Kajaaninjoessa ja Paltajärvellä myös kauempana Oulujärven Paltaselällä asti. Kalastossa vaikutukset ovat ilmenneet lähinnä haju- ja makuhaittoina, äkillisinä kalakuolemina ja kohonneina elohopeapitoisuuksina petokaloissa. Elohopeahaitan oletetaan vähenevän vähitellen elohopeapitoisten liman- ja homeentorjunta-aineiden käytön loputtua 1960-luvulla.

Vesistön tilan selvittämiseksi tehtaan lähialueella päätti Kainuun vesipiirin alueella kertyvien vesiensuojelumaksujen käyttöä valvova työryhmä kokouksessaan joulukuussa 1979 varata osan varoista tutkimukseen, jossa tilan kartoitukseen pyritäisiin kalafysiologisin menetelmin. Lisäksi tutkimuksella pyrittiin lisäämään taustatietoja arvioitaessa Kajaani Oy:ssä toteutettavien prosessimuutosten, lähinnä sulfiittiselluloosatehtaan lakkauttamisen vaikutusta vesistön tilan tulevaan kehitykseen.

Vuonna 1980 heinä-elokuussa tehtiin vesialueella kaksi 2-3 viikon pituista kirjolohialtistusta. Kalojen fysiologisen tilan selvittämisen ohella altistuksella pyrittiin selvittämään kehitettävänä olevan jäännöshappitestin käyttökelpoisuutta.

Vuonna 1981 kirjolohialtistus uudistettiin syyskuussa 3 viikon pituisena. Altistuksen yhteydessä tutkittiin hartsihappojen ja kloorattujen fenoleiden esiintymistä vesialueella ja niiden kertymistä kaloihin. Lisäksi tutkittiin tehtaan kolmen eri prosessiveden ja kokonaisjäteveden akuutti myrkyllisyys kirjolohelle.

## 2 KALATESTIEN KÄYTÖSTÄ VESITUTKIMUKSISSA

### 2.1 YLEISTÄ

Ympäristön muutos ja siitä johtuva rasitus laukaisee kalassa sopeutumisvasteita eli fysiologisia muutoksia, joiden voimakkuus on riippuvainen rasituksen laadusta ja kestosta. Fysiologinen muutos ei ole aina haitallinen, vaan se voi auttaa kalaa selviytymään uusissa olosuhteissa. Muutos saattaa kuitenkin heijastua kalan kuolevuuteen, kasvuun, lisääntymiseen ja käyttäytymiseen.

Jätevesien vaikutuksia kaloihin tutkitaan akvaariokokein tai vesistöaltistuksin. Kalatetit voidaan jakaa akuuttia, kalan kuolemaan johtavaa, (letaalia) myrkyllisyyttä mittaaviin lyhytaikaisiin (LC 50 96 h) testeihin sekä subletaaleja vaikutuksia mittaaviin pitkä-aikaistesteihin.

Aikaisemmin LC 50 -testejä käytettiin yleisesti myös pitkäaikaisten vaikutusten arviointiin. Testien tuloksista laskettiin mm. turvallisuusrajoja, joiden tuli taata kalaston hyvinvointi ja tilanteen seurantaan riittivät fysikaalis-kemiallisten analyysien tulokset. Tämä lähestymistapa syrjäytyi 1970-luvun alussa, jolloin ryhdyttiin kehittämään testimenetelmiä, jotka kuvaisivat biosysteemeihin kohdistuvia vaikutuksia niin eliö- kuin kudostasolla. Nykyisin LC 50 -testejä käytetään pitkälle standardoituina myrkyllisyysluokitteluun ja esitesteinä pitkäaikaistesteille. Jätevesitutkimuksissa LC 50 -testien tuloksia voidaan käyttää myös laskettaessa eräitä myrkykuormituksen arvioinnissa käytettäviä suureita.

Pitkäaikaistesteillä pyritään yleensä selvittämään myrkyvaihikutuksen luonne ja etsimään se pitoisuus, jossa myrkyvaikutuksia ei enää ole havaittavissa. Jälkimmäiseen tavoitteeseen ei kuitenkaan päästäne laboratoriotestein. Tavallisimpia pitkäaikaistestejä ovat fysiologiset, histologiset, kasvu- ja käyttäytymistestit sekä testit vieraiden aineiden kertymisen määrittämiseksi (kemialliset tai haju- ja makuanalyysit). Suomessa yleisimmin käytettyjä ovat fysiologiset, histologiset ja kertymätestit.

### 2.2 KALOJEN FYSIOLOGISTEN MUUTOSTEN MERKITYS

Kalojen fysiologista tilaa säätelevät lukuisat sisäiset ja ulkoiset tekijät. Ulkoisista tekijöistä tärkeimmät ovat veden lämpötila ja happipitoisuus. Koska kala on vaihtolämpöinen, vaikuttaa veden lämpötila sen kaikkien fysiologisten toimintojen vilkkauteen. Veden happipitoisuus on kalalle elintärkeä ympäristötekijä, jonka suhteen kalalla on varsin monipuolinen säätelymekanismi. Sisäisistä tekijöistä tärkeimmät ovat kaasujen vaihto, vesi-ionisäätely, energia-aineenvaihdunta ja vasta viime vuosina todettu vierasaineenvaihdunta eli detoksikaatio, joka huolehtii sisäisesti syntyneiden tai ympäristöstä peräisin olevien haitallisten aineiden muuttamisesta helposti eritettävään muotoon. Nämä ulkoiset ja sisäiset tekijät yhdessä vaikuttavat mm. kalan kykyyn sietää rasitusta ja kompensoida vieraiden aineiden aiheuttamia haittoja.

Kalan vuotuisella lisääntymissyklillä saattaa myös olla merkittävä vaikutus kalan fysiologiseen tilaan. Fysiologinen tila heijastuu kalan elinkykyyn, kasvuun, käyttäytymiseen ja lisääntymiseen.

Kalafysiologisten muutosten mittaamiseen käytetään samoja kliinis-kemiallisia analyysejä, jotka alunperin on kehitetty nisäkkäiden fysiologisen tilan mittaamiseen. Menetelmiä on kuitenkin täytynyt kehittää kaloille soveltuviksi ja ne saatavat olla jopa kalalajikohtaisia. Analyysituloksiin saattaa vaikuttaa lisäksi koejärjestelyt ja näytteenotto, jotka on viime vuosien tutkimusten tulosten perusteella pyritty vakioimaan. Kuitenkin normaaliarvojen määrittäminen on vaikeaa, joten tutkimuksissa on aina oltava mukana vertailuryhmä.

#### Kunto- 1. rasitusmuuttujat

- Veren hemoglobiinipitoisuus (Hb) on suoraan verrannollinen veren hapenkuljetuskykyyn ja kuvastaa siten kalan selviytymismahdollisuuksia huonoissa ympäristöoloissa. Alentunut Hb-pitoisuus (anemia) johtuu useimmiten kidusvaurion tai plasman ionitasapainon aiheuttamasta veren laimenemisestä. Aneeminen veri on tehoton hapenkuljettaja. Veren Hb-pitoisuuden kohoaminen lyhytaikaisissa rasitustiloissa johtuu pääosin plasmatilavuuden pienenemisestä. Seurauksena on veren hapenkuljetuskyvyn paraneminen.
- Veren hematokriittiarvo (Hkr) on veren punasolujen tilavuuden suhteellinen osuus koko verestä. Lohikalojen punasolut turpoavat nopeasti vähähappisissa olosuhteissa. Tästä syystä Hkr-arvon muutos, joka on epäsuhteessa veren Hb-pitoisuuteen on varsin herkkä rasitusindikaattori (vrt. MCHC). Mikäli punasolujen koko pysyy muuttumattomana johtuu Hkr-arvon muutos usein lyhytaikaisissa testeissä samoista fysiologisista vasteista kuin veren Hb-pitoisuuden muutokset.
- Punasolujen keskihemoglobiinipitoisuus (MCHC) kuvastaa punasolun koon muutoksia. Alhainen MCHC johtuu lohikaloilla punasolujen rasitusperäisestä turpoamisesta. Korkea MCHC kuvastaa useimmiten osmoottista häiriötilaa.
- Leukokriitti (Lkr) ilmoittaa valkoisten verisolujen suhteellisen osuuden veressä. Lyhytaikainen rasitus usein vähentää verenkierrossa olevien valkosolujen erityisesti lumfosyyttien määrää pienentäen Lkr-arvoa. Pitkäaikainen rasitus saattaa lisätä lumfosyyttien määrää ja siten kohoittaa Lkr-arvoa.

#### Aineenvaihduntamuuttujat

Tärkeimmät aineenvaihduntareaktiot tapahtuvat maksassa. Kalan energia-aineenvaihduntaa seurataan useimmiten seuraavilla suureilla:

- Maksan kokoindeksi (LSI) ilmoittaa maksan painon osuuden ruumiinpainosta prosentteina. Elimen koon kasvun syynä ovat usein aineenvaihduntahäiriöt. Maksan kokonaismassan suurenemisella pyritään esim. kompensoidaan toiminnallista vajavuutta. Lyhytaikaisissa altistuksissa LSI:n kasvu johtuneen usein maksan vesipitoisuuden kohoamisesta; vasta pitkäaikainen

altistus voi aikaansaada LSI:n kasvuun vaadittavan proteiini-synteesin. LSI:ssä on todettu vuodenaikaisvaihteluita.

Kalojen hiilihydraattivarastojen (lähinnä glykogeeni) määrä vaikuttaa niiden kykyyn liikkua, sietää rasitusta ja selviytyä ympäristömyrkyistä.

- Maksan ja lihaksen glykogeenipitoisuus kuvaavat kalan helposti käytössä olevia energiavaroja. Glykogeeni kuluu helposti akuutissa rasituksessa. Paasto vaikuttaa kuitenkin hyvin hitaasti maksan glykogeenipitoisuuteen.
- Maksan rasva- l. lipidipitoisuus saattaa kohota rasituksen tai ympäristömyrkköjen aiheuttamien aineenvaihduntahäiriöiden seurauksena.
- Maksan ja lihaksen proteiinipitoisuus sekä lihaksen lipidipitoisuus kuvaavat kalan pitkäaikaisia energiavarastoja ja siten ravitsemustilaa, johon lyhytaikainen rasitus ei yleensä vaikuta. Kudosten entsyymiaktiivisuudet ilmoitetaan kudosten proteiinipitoisuutta kohti.
- Maksan ja lihaksen vesipitoisuuden vaihtelut ennakoivat usein elimen toiminnallisia muutoksia.
- Veriplasman sokeri- l. glukoosipitoisuus kuvastaa kalan hiilihydraattiaineenvaihdunnan tilaa. Plasman sokeripitoisuus yleensä alenee pitkäaikaisen rasituksen seurauksena ja kohoaa lyhytaikaisessa rasitustilassa sekä hyvin matalissa (0-4°C) tai korkeissa yli (15°C) lämpötiloissa. Pitkäaikainen paasto johtaa plasman glukoosipitoisuuden alenemiseen, mutta lyhytaikainen (n. 1 kk) paasto saattaa jopa kohottaa sitä.
- Veriplasman maitohappo- l. laktaattipitoisuus kuvastaa sekin hiilihydraattiaineenvaihdunnan tilaa. Häiriintymättömällä kalalla se on yleensä hyvin matala. Ulkoinen- tai aineenvaihdunnallinen häiriö kohottaa plasman maitohappopitoisuutta nopeasti jopa yli 10 kertaiseksi lepoarvoon verrattuna. Tällöin plasman korkea laktaattipitoisuus usein korreloi alhaisen MCHC:n kanssa. Toisaalta plasman korkea maitohappopitoisuus saattaa johtua pitkäaikaisesta kudosten hapenpuutteesta sekä matalasta tai korkeasta lämpötilasta (vrt. plasman glukoosi).
- Laktaattidehydrogenaasi (LDH) on hiilihydraattiaineenvaihduntaan liittyvä entsyymi, joka katalysoi pyruvaatin muuttumista maitohapoksi. Pitkäaikaisessa rasituksessa plasman LDH-aktiivisuus kohoaa. LDH:n isoentsyymisuhteista voidaan päätellä mahdollisia kudostenvaurioita.
- Plasman proteiinipitoisuuden äkilliset muutokset kuvastavat yleensä osmoottisen säätelyn häiriötä. Pitkäaikainen plasman vähäproteiinisuus saattaa olla nälkätilan seurausta.
- Punasolujen adenosiniitrifosfaatin (ATP) määrä kuvaa solun sisäistä energia-aineenvaihduntaa ja hapensaantia. Solujen mitokondrioissa tapahtuvan oksidatiivisen fosforylaation tuloksena syntyy ATP:a, joka on solutason energiavarastoa. ATP:n hajotessa ADP:ksi siinä oleva runsasenerginen

fosfaattiryhmä irttoa ja energiaa vapautuu solujen aineenvaihduntareaktioihin. Jos mitokondrioitten aineenvaihdunta häiriintyy niin sekä soluhengitys että ATP:n muodostus hidastuu.

Plasman ionitasapaino on kiduksissa ja munuaisissa tapahtuvan säätelyn tulos. Kaikki säätelymekanismeihin kohdistuvat häiriöt johtavat tasapainosta poikkeamiseen.

- Makean veden kaloissa plasman natrium- ( $\text{Na}^+$ ), kloridi- ( $\text{Cl}^-$ ), magnesium- ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ja kalsium- ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ionipitoisuuksien alentuminen osoittaa munuaisen aktiivisen ionikuljetuksen häiriintyneen. Erityisesti  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  -ionien aktiivista kuljetusta tapahtuu myös kiduksissa, joten näiden osalta häiriö saattaa viitata myös kidusvaurioon. Plasman  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  -ionipitoisuudet ovat meriveden kaloilla usein korkeat. Plasman  $\text{Mg}^{2+}$  -ionipitoisuuden kohoaminen makean veden kalassa viittaa hemolyysiin tai kudusvaurioon. Tällöin myös plasman kalium ( $\text{K}^+$ ) -pitoisuus on kohonnut. Merivesikalojen plasman  $\text{Mg}^{2+}$  -pitoisuus saattaa kohota myös munuaisvaurion seurauksena. Plasman  $\text{Ca}^{2+}$  -pitoisuus on korkea kutuaikana muulloin korkea pitoisuus viittaa hemolyysiin tai kudusvaurioon. Kaksiarvoiset ionit  $\text{Mg}^{2+}$  ja  $\text{Ca}^{2+}$  ovat myös tärkeitä entsyymiaktiivisuuksien säätelijöitä ja niiden määrien muutokset vaikuttavat täten tiettyjen elinten aineenvaihdunnan muutoksiin.  $\text{Mg}^{2+}$  -ionien tiedetään aktivoivan esim. peptidaaseja, karboksylaaseja ja fosfataaseja.  $\text{Ca}^{2+}$  -ioneilla on tärkeä merkitys naaraiden sukurauhasten kehityksessä, ruskuaisten muodostuksessa.  $\text{Ca}^{2+}$  :n pitoisuuden aleneminen aiheuttaa myös hermo-lihas yliärtyvyyttä ja jatkuvaa lihasten stimuloitumista, mikä taas vaikuttaa asetylkolinesterasaasin aktiivisuuteen.

Plasman kaliumpitoisuus kohoaa voimakkaasti kudusvaurion seurauksena. Äkillinen rasitus taas vähentää pitoisuutta nopeasti.  $\text{K}^+$  -ionit vaikuttavat hermojen aktiopotentiaalin ylläpitoon ja täten lihas- ja hermotoimintoihin.

Ionitasapainon muutokset kuvastuvat usein myös MCHC:n ja Hkr:n vaihteluista (ks. edellä).

#### Kudosvauriomuuttujat

Mahdollisia kudusvaurioita voidaan osoittaa määrittämällä plasmasta kudospöraisten entsyymien aktiivisuuksia tai määrittämällä aktiivisuus itse kudoksesta.

- Laktaattidehydrogenaasi (LDH) osallistuu kudosten hiilihydraattiainevaihduntaan. Sen rakenne on kudokohtainen, joten plasmaan vapautuneiden isoentsyymien suhteesta (H/M, heart/muscle, sydän/lihas) voitaneen arvioida kudusvaurion sijainti ja aktiivisuudesta sen laajuus. Aktiivisuus voidaan määrittää mm. sydäimestä, maksasta ja lihaksesta. Useat ympäristömyrkyt kohottavat plasman LDH-aktiivisuutta.
- Alkaalisten fosfataasin (AP) synteesi tapahtuu maksassa ja luiden osteoblasteissa. Näiden kudosten vaurioituminen näkyy plasman AP aktiivisuuden lisääntymisenä. Samaan aikaan plasman  $\text{Ca}^{2+}$  -pitoisuus laskee.

- Aspartaattiaminotransferaasi-aktiivisuus (ASAT 1. GOT) kohooa kalan veressä useiden teollisuuden myrkkujen ja raskasmetallien vaikutuksesta. Aspartaattiaminotransferaasi -synteesiä tapahtuu lähinnä maksassa ja sydänlihaksessa, joiden vauriot näkyvät plasman ASAT-aktiivisuuden muutoksina.
  - Koliiniesteraasia (ChE) muodostuu maksassa, ja se koostuu eri isoentsyymeistä. Entsyymimäärityksissä käytetään eri substraatteja, joista yleisin on asetyylikoliini (AChE). Entsyymin aktiivisuus voidaan määrittää useista kudoksista. Asetyylikoliiniesteraasi hajoittaa hermoimpulssin kemialliseen siirtämiseen tarvittavan asetyylikoliinin.
- Plasman koliiniesteraasiaktiivisuuden lasku saattaa johtua hermostollisista vaurioista. Mm. organofosfaatit ja metsäteollisuuden jätevedet vaikuttavat ChE-aktiivisuuteen. Plasman korkea ChE-aktiivisuus saattaa haitata kalan lihaskäytöksen koordinoitua.
- Plasman kohonneet kaliumionipitoisuudet saattavat ilmentää kudolvaurioita (ks. edellä ionitasapaino).

#### Vierasaineenvaihdunta 1. detoksikaatiomuuttajat

Eliöiden aineenvaihdunnan tuloksena syntyy lukuisia elintoiminnoille haitallisia yhdisteitä. Nämä yhdisteet (mm. steroidit) ovat vaarallisimmiksi tunnettujen ympäristömyrkkujen tavoin rasvaliukoisia yhdisteitä. Vierasaineenvaihdunta eli detoksikaatio muokkaa nämä yhdisteet vesiliukoisiksi ja siten helposti eritettäviksi. Detoksikaatioon osallistuu lukuisia entsyymejä, joiden avulla vieraita aineita hapetetaan (hapetusreaktiot) tai niihin liitetään yhdisteitä (konjugaatioreaktiot) erittymisen helpottamiseksi. Yleensä vierasaineenvaihdunta on vilkkainta maksassa, mutta sitä tapahtuu myös muissa elimissä.

Kaloissa vierasaineenvaihduntaan osallistuvien entsyymien aktiivisuustasossa tai siihen liittyvien yhdisteiden pitoisuuksissa tapahtuvat normaalista poikkeavat muutokset ilmentävät vesien kemiallista kuormitusta yleensä aikaisemmin kuin vaikutukset ilmenevät muissa mekanismeissa tai kalan fysiologiassa kunnossa. Vierasaineenvaihdunnan tilan arviointiin käytetään seuraavia parametreja, jotka liittyvät lähinnä konjugaatioreaktioiden seurantaan:

- UDP-glukuronosyylitransferaasi (UDP-GT) on maksan endoplasmaattisessa kalvostossa toimiva entsyymi, joka liittyy elimistölle vieraaseen aineeseen glukuronosyyliryhmän. Muodostunut vesiliukoinen yhdiste on helposti poistettavissa elimistöstä. Ympäristömyrkkujen on todettu sekä aktivoivan että inhiboivan ko. entsyymiä. Koska mm. elimistön normaalit steroidit detoksikoidaan glukuronosyyliryhmällä, saattavat UDP-GT -aktiivisuuden muutokset häiritä kalojen lisääntymistä.
- $\beta$ -glukuronidaasi (BG) on "retoksikoiva" entsyymi, joka elimistössä toimii päinvastoin kuin UDP-GT. Se irroittaa detoksikoiduista yhdisteistä glukuronosyyliryhmän. Aktiivisuuden kohoaminen kuvastaa soluvaurioita ja aleneminen

mahdollisesti lisääntyntä glukuronihappokonjugaatiota ja siten suurempaa kykyä vapautua haitallisista aineista.

- Glutathioni (GSH) on yhdiste, joka liittyy em. konjugaatio-reaktioihin. Glutathionista muodostuu konjugaatiossa tarvittavia tioli-ryhmiä, ja milloin detoksikaatio on aktivoitunut, esim. UDP-GT-aktiivisuus lisääntynyt, alenee maksan glutathionipitoisuus.

### 3 V E S I S T Ö A L T I S T U K S E T

#### 3.1 TUTKIMUSALUEET

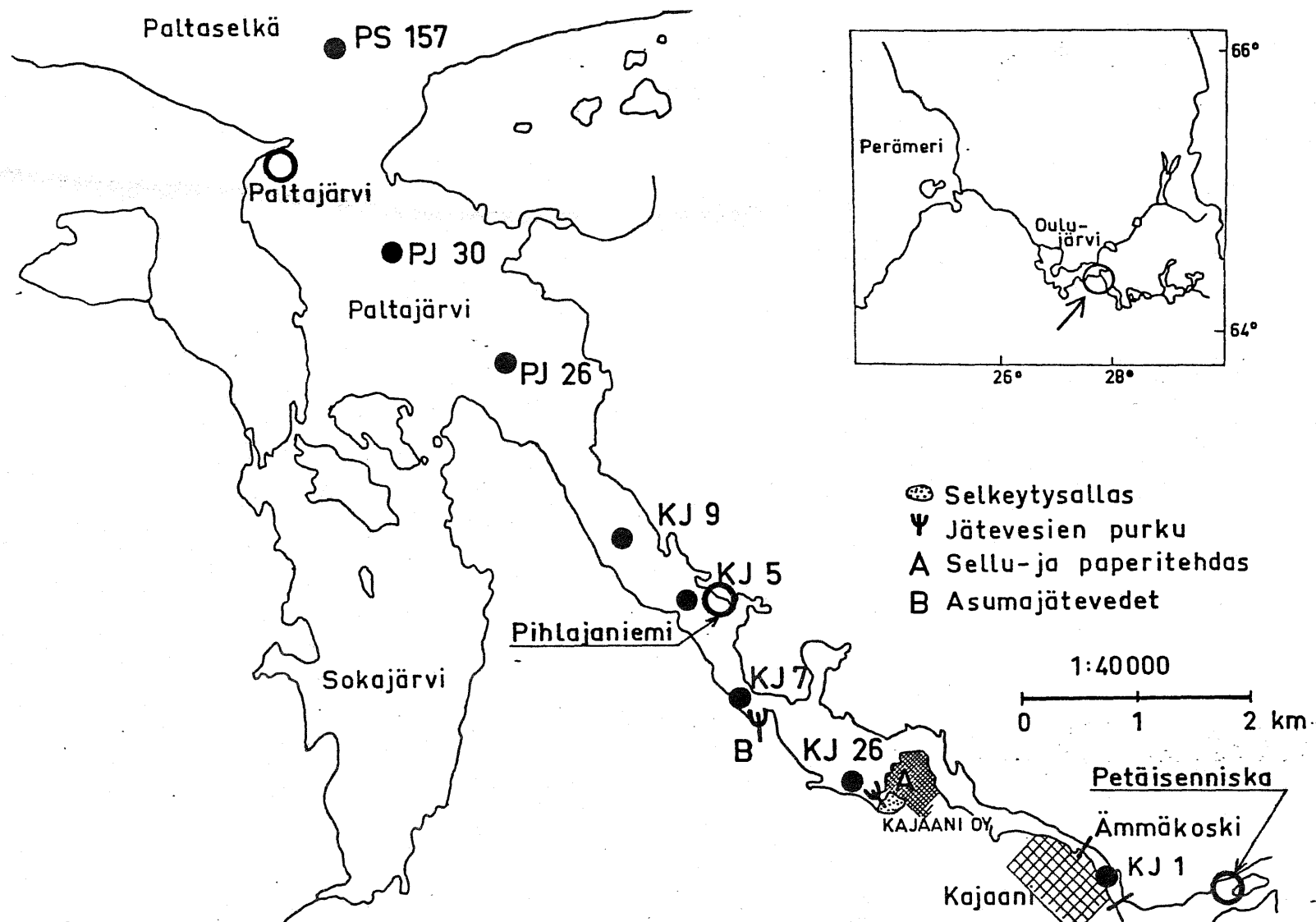
Tutkimusalueina olivat Kajaani Oy:n jätevesien vaikutusalue Paltasalmeen saakka sekä vertailualue Petäisenniskassa Kajaaninjoen yläjuoksulla (kuva 1). Kalojen altistuspaikkoina olivat Petäisenniska, uittokanavan alapuolella (Kajaaninjoki 33), Pihlajaniemi n. 3 kilometriä tehtaalta lähinnä velvoitetarkkailupistettä Kajaani 5 (Kajaaninjoki 31) sekä Paltajärven länsiranta lähellä Paltasalmen laivaväylää n. 8 kilometriä tehtaalta (Paltajärvi 32). Kajaaninjoen keskivirtaama (v. 1961-1975) on 92 m<sup>3</sup>/s. Veden syvyys oli jokaisessa paikassa alle kolme metriä.

Kajaani Oy:n Kajaanin tuotantolaitokset käsittävät sahan, sulfiittisellutehtaan, hiomon sekä kolme paperikonetta. Kaikki puuraaka-aine käsitellään yhteisellä kuorimolla. Osa tuotetusta sellusta valkaistaan. Puun käyttö (m<sup>3</sup>) oli vuosina 1980-81:

	1980	1981
Sahatavara	216 000	203 000
Sellu	517 000	451 000
Hioke	416 000	420 000

Tuotanto (tn) mainittuina vuosina oli:

Sulfiittisellu	105 075	90 177
- Valkaistu	85 285	79 152
- Valkaisematon	19 790	11 025
Paperi	237 743	227 500
Hioke	156 000	155 000



Kuva 1. Tutkimusalueet



Kajaani Oy:n jätevesikuormitus oli vuosina 1980-81:

	1980	1981
Vesimäärä m <sup>3</sup> /d	145 000	108 900
Kiintoaine kg/d	9 900	8 400
BHK <sub>7</sub>	39 800	39 700
Kok.P	45	36
Kok.N	199	230
Kok.S	10 250	8 450
Kok.C	48 130	43 300

Jätevedet käsitellään mekaanisesti ennenkuin ne johdetaan Kajaaninjokeen. Sellutehtaan kuitupitoiset vedet sekä valkaisimon ja paperikone 1:n jätevedet johdetaan laskeutusaltaaseen. Paperikone 2:n ja 3:n kuitupitoiset vedet ja kuorimon vedet johdetaan pystyselkeyttimen kautta em. laskeutusaltaisiin.

Vuonna 1980 tutkimusalueelta otettiin vesinäytteet ensimmäisen altistuksen alussa ja lopussa. Toisessa altistuksessa näytteet otettiin vain altistuksen alussa. Tulokset ovat taulukossa 1. Vuonna 1981 vesinäytteet otettiin altistuksen alussa ja loppupuolella. Tulokset ovat taulukossa 2.

### 3.2 KOEJÄRJESTELYT

Koekaloina oli molempina vuosina kaksikesäisiä kirjolohia (Salmo gairdneri) Kainuun Lohi Oy:n Sotkamon laitokselta. Vuonna 1980 kussakin altistuspaikassa oli erillisissä verkko- sumpuissa 10 kalaa ja lisäksi kolmessa sumpussa yhteensä 10 kalaa jäännöshappitestiä varten. Ensimmäinen altistus alkoi 9.7. ja kesti 3 viikkoa 28.7. saakka. Koska Pihlajaniemessä kaikki kalat kuolivat ennen näytteenottoa tehtiin toinen altistus samanikäisillä ja samaa alkuperää olevilla kirjolohilla. Altistus alkoi 18.8. ja kesti 2 viikkoa 2.9. asti. Vuonna 1981 kalat sumputettiin metalliverkkosumpuissa, 10 kalaa kussakin. Altistus alkoi 9.9. ja kesti 3 viikkoa 30.9. saakka. Sumput tarkistettiin ja kalat ruokittiin kuivarehulla kerran viikossa.

### 3.3 NÄYTTEENOTTO JA ANALYYSIMENETELMÄT

Vuonna 1980 kalat, joista tehtiin kliniskemialliset analyysit, oli jo altistuksen ajaksi suljettu kukin omaan verkko- sumpuunsa näytteenottoa edeltävien häiriötekijöiden vähentämiseksi. Vuonna 1981 kalat otettiin näytteenottoon suoraan altistussumpuista, koska häiriöille alttiita parametrejä ei ollut tarkoitus analysoida. Iskulla päähän tainnutetun kalan pyrstösuonesta otettiin verinäyte heparinoituun ruiskuun. Tämän jälkeen kala avattiin ja siitä otettiin kudosanalyysiin tarvittavat näytteet. Näytteet säilöttiin reagensseihin tai nestetyppeen. Näytteenoton jälkeen kalat pakastettiin laboratoriossa haju- ja makutestejä varten.

Taulukko 1. Veden laatu tutkimusalueilla v. 1980.

	Lämpötila (°C)	Happi (kylm. %)	Sameus (FTU)	Kiintoaine (mg/l)	Sähkönjohta- vuus (mS/m)	pH	Väri (mgPt/l)	Permanganaatti- luku (mgO <sub>2</sub> /l)	Kok.N (µg/l)	Kok.P (µg/l)	Lignosulfo- naatti (mgNaLS/l)
14.-15.7.											
Petäisenniska	17,8	94	0,54	1,2	2,9	6,7	60	10,4	310	10	1,5
Pihlajaniemi	18,9	73	2,3	8,0	5,2	5,4	80	20,0	480	30	5,5
Paltajärvi	19,5	55	1,3	3,6	4,6	5,8	80	16,7	410	23	7,5
23.-24.7.											
Petäisenniska	17,6	92	0,51	-	3,0	6,8	60	10,1	570	5	1,0
Pihlajaniemi	18,4	65	3,3	3,6	9,8	4,1	80	29,3	360	29	16,5
Paltajärvi	17,3	32	1,6	3,6	5,2	5,7	80	16,7	330	24	6,0
18.8.											
Petäisenniska	17,6	97	0,54	-	3,0	6,5	50	10,4	370	11	1,0
Pihlajaniemi	19,0	79	2,1	-	5,5	5,5	60	26,8	450	21	13,5

Taulukko 2. Veden laatu tutkimusalueilla v. 1981.

		Lämpötila (°C)	Happi (kyl. %)	Sameus (FTU)	Kiintoaine (mg/l)	Sähkönjohta- vuus (mS/m)	pH	Väri (mgPt/l)	Permanganaatti- luku (mgO <sub>2</sub> /l)	Kok.N (µg/l)	Kok.P (µg/l)	Lignosulfonaatti (mgNaLS/l)
9.9.1981												
KJ	1	12,1	88	0,47	1,2	2,8	6,5	60	10,9	390	12	1,0
KJ	26	14,0	54	6,4	13,6	13,3	4,0	100	58,9	700	57	71,0
KJ	7	12,6	83	1,0	2,1	3,9	6,0	70	16,4	510	18	5,0
PJ	30	12,8	74	1,1	1,9	4,0	6,1	80	16,2	320	21	4,0
21.9.1981												
KJ	1	10,3	92	0,63	1,0	2,9	6,3		10,9	760	17	1,5
KJ	26	11,7	51	12,0	14,0	26,5	3,5		54,7	690	83	57,5
KJ	7	10,5	81	1,8	3,2	5,1	5,0		21,0	560	24	9,0
PJ	30	10,2	60	1,1	2,2	4,2	5,8		15,9	470	21	4,5

Vesinäytteet analysoitiin Erkomaan ym. (1977) mukaan. Kliiniskemialliset analyysit tehtiin Oikari ym. (1979) mukaan. Haitalliset aineet määritettiin vesinäytteistä Holmbomin (1980) ja kalanäytteistä Oikarin ym. (1980) mukaan. Kalojen haju- ja maku määritettiin Kuusen (1973) esittämällä menetelmällä Valtion teknisen tutkimuskeskuksen elintarvikelaboratoriossa.

Vuonna 1980 korisumpuissa olleilla kaloilla tehtiin jäännöshappitesti. Kukin kala suljettiin litran vetoiseen muovipulloon, jossa sen annettiin uida kunnes kuoli. Lämpötilamuutosten estämiseksi pullojen annettiin kellua telineessä näytteenottopaikan vedessä. Happimääritykset tehtiin sekä kokeen alussa että lopussa. Vesi jäännöshappitesteissä oli sama kaikissa pisteissä ja ryhmissä, sillä se tuotiin kontrollipaikalta eri näytteenottopaikoille. Jäännöshappitestiä kehitetään korvaamaan eräissä tapauksissa tavanomainen LC 50 -testi ja sen pääperiaatteena on, että parempikuntainen kala ehtii kuluttaa happea enemmän kuin huonompikuntainen.

### 3.4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Vuoden 1980 altistuksessa todettu kalojen kuolleisuus on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Kalojen kuolleisuus Kajaaninjoen kirjolohialtistuksessa 9.7.-28.7.1980.

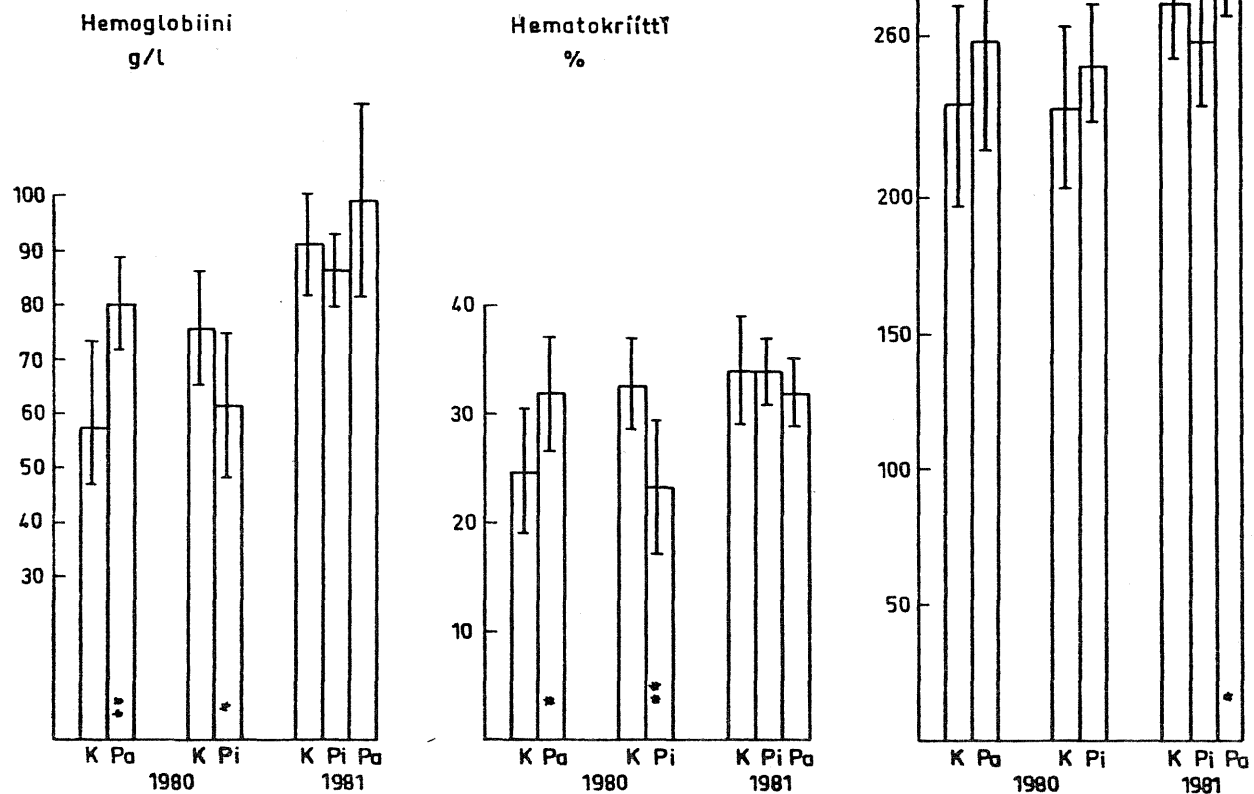
	10.7.	14.7.	15.7.	18.7.	24.7.	28.7.
Petäisenniska	-	-	1	2	-	-
Pihlajaniemi	-	9	-	2	1	7
Paltajärvi	-	1	1	-	1	-

Pihlajaniemessä kaikki kalat kuolivat näytteenottopäivään 28.7. mennessä. Jälkimmäiseen suurempaan kuolleisuuteen näyttää olevan syynä äkillinen jätevesivaikutus. Taulukon 1 mukaan Pihlajaniemestä 24.7. otetussa vesinäytteessä oli pH ainoastaan 4,1 ja lignosulfonaattipitoisuus hyvin korkea, 16,5 mgNaLS/l. Pihlajaniemen altistus uusittiin elokuussa. Tällöin kaloja ei kuollut sumppuihin. Vuoden 1981 syyskuussa tehdyssä altistuksessa ei kaloja myöskään kuollut.

#### 3.4.1 Fysiologiset tutkimukset

Rasitusmuuttujat (kuva 2).

Hemoglobiinipitoisuus oli molempina vuosina laskenut Pihlajaniemessä, v. 1980 ero oli merkitsevä. Paltajärvellä Hb-pitoisuus oli jonkin verran noussut v. 1981, ja v. 1980 merkitsevästi. Hematokriittiarvo ei ollut sanottavasti muuttunut vuoden 1981 altistuksissa, mutta v. 1980 nousu Paltajärvellä oli merkitsevä samoin lasku Pihlajaniemessä. MCHC-arvo oli v. 1980 jonkin verran noussut molemmissa koepisteissä, v. 1981 Paltajärvellä merkitsevästi.



Kuva 2. Kirjolohen veren hemoglobiini- ja punasolujen keskimääräinen hemoglobiinipitoisuus (MCHC) sekä veren hematokriittiarvo. Kuvassa keskiarvo  $\pm$  keskiarvon keskivirhe. K = vertailuryhmän kalat, Pi = Pihlajaniemessä ja Pa = Paltajärvellä altistettut kalat. Tilastollinen merkitsevyys suhteessa vertailuryhmään Student's t - testillä  
 O =  $P < 0,1$ , x =  $P < 0,05$ , xx =  $P < 0,01$ , xxx =  $P < 0,001$

Tuloksista voidaan todeta, että v. 1980 tehtaan alapuolella altistettut kalat olivat lievästi aneemisia, ja niiden veren hapenkuljetuskyky oli täten laskenut. Paltajärvellä taas molempina vuosina hematokriitin ja MCHC:n kohoaminen osoittavat jätevesien aiheuttamaa sopeutumaa alhaiseen veden happipitoisuuteen.

#### Aineenvaihduntamuuttujat (kuvat 3-6).

Hiilihydraattiaineenvaihduntaa kuvaava veren sokeri- l. glukoosipitoisuus, joka yleensä laskee pitkäaikaisen ja kohoaa lyhytaikaisen rasituksen aikana, laski molempina vuosina tehtaan alapuolella altistetuissa kaloissa, mutta nousi Paltajärven koepisteessä. Veren maitohappo- l. laktaattipitoisuus, minkä kohoaminen liittyy kalan stressaantumiseen, määritettiin vain v. 1980 kokeessa. Paltajärvellä sumputetuissa kaloissa pitoisuus oli noussut, mutta Pihlajaniemessä se oli veren sokeripitoisuuden laskusta huolimatta laskenut. Vuonna 1980 altistukset eivät kuitenkaan olleet samanaikaisia. Mc Leay ja Brown (1979) ovat osoittaneet että paperiteollisuuden jätevedet aiheuttavat lohikalojen plasman sokeri- ja maitohappopitoisuuksien nousua.

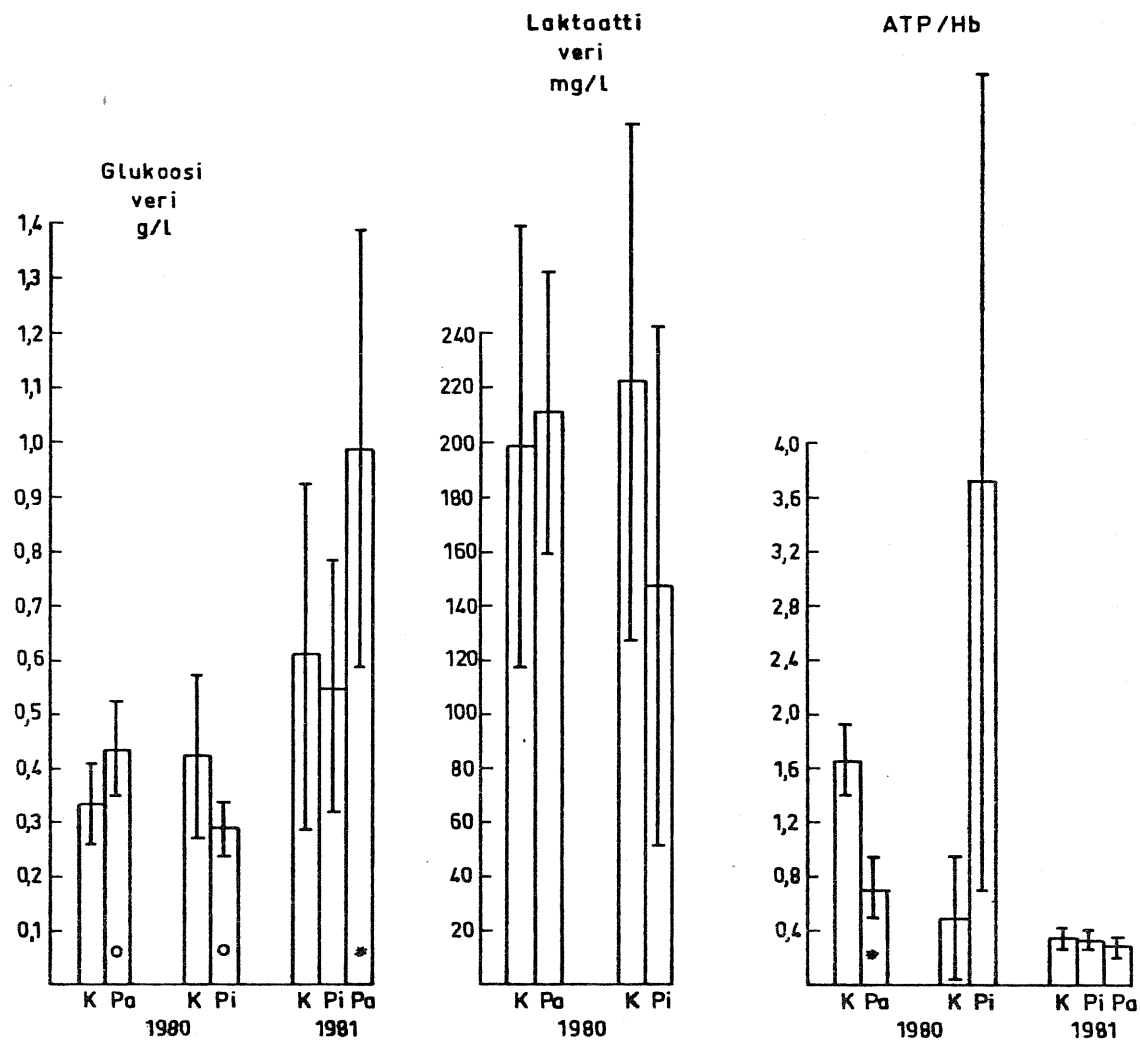
Punasolujen adenosiniitrifosfaattipitoisuuden lasku kuvastaa aineenvaihdintahäiriöitä solutasolla. Vuonna 1980 ensimmäisessä altistuksessa, jolloin kalat kuolivat Pihlajaniemessä ilmeisesti hapenpuutteeseen oli Paltajärven kaloissakin todettavissa hapenpuutetta ilmentävä ATP-pitoisuuden lasku. Vuonna 1981 ei ATP-pitoisuuksissa voitu todeta ryhmien välisiä eroja.

Maksan glykogeenipitoisuus laskee huomattavasti kalan joutuessa rasitukseen. Määrä laski tilastollisesti merkitsevästi molempina vuosina Pihlajaniemessä. Paltajärvellä merkitsevää laskua tapahtui ainoastaan v. 1981 altistuksessa. Lihaksen glykogeenipitoisuus määritettiin vain vuoden 1980 kokeessa, ja tällöinkin suunta oli molempien koepisteiden kaloissa laskeva. Samaan tulokseen ovat päässeet myös Mc Leay ja Brown (1979) paperiteollisuuden jätevesialtistuksissaan.

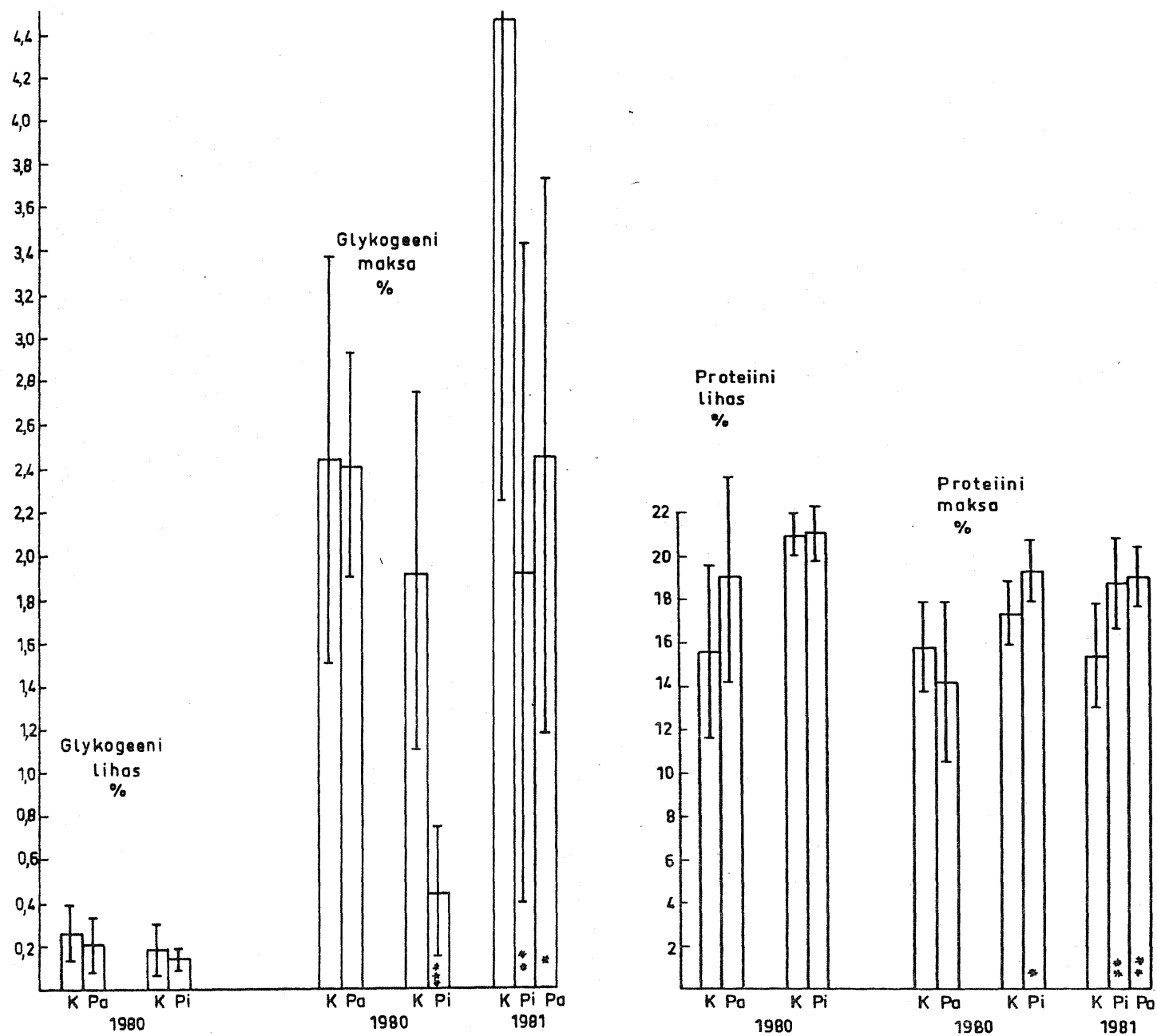
Maksan ja lihaksen proteiinipitoisuuksissa ei tapahtunut muutoksia, jotka osoittaisivat kalojen joutuneen käyttämään pitkäaikaisia energiavarastojaan.

Plasman proteiinipitoisuuden lasku kuvastaa häiriöitä vesi- ja ionitasapainon säätelyssä. Vuonna 1980 proteiinipitoisuuden lasku oli merkitsevä Pihlajaniemessä altistetuissa kaloissa.

Plasman  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  -pitoisuuksien nousu aiheutuu häiriintyneestä kidusten ionikuljetuksesta. Paltajärven kaloissa  $\text{Na}^+$  -suunta oli nouseva, mutta ei merkitsevä, Pihlajaniemen kalojen  $\text{Na}^+$  - ja  $\text{K}^+$  -pitoisuuksien muutoksia ei voida arvioida kontrolliarvojen puuttuessa. Plasman kloridipitoisuus oli laskenut jonkin verran Paltajärven kaloissa ja noussut Pihlajaniemessä altistetuissa. Dehydroabietiinihapon on havaittu laskevan punalohen plasman  $\text{Cl}^-$  -pitoisuutta,  $\text{Na}^+$  -pitoisuudessa ei ole havaittu muutoksia (Kruzynski, 1979).

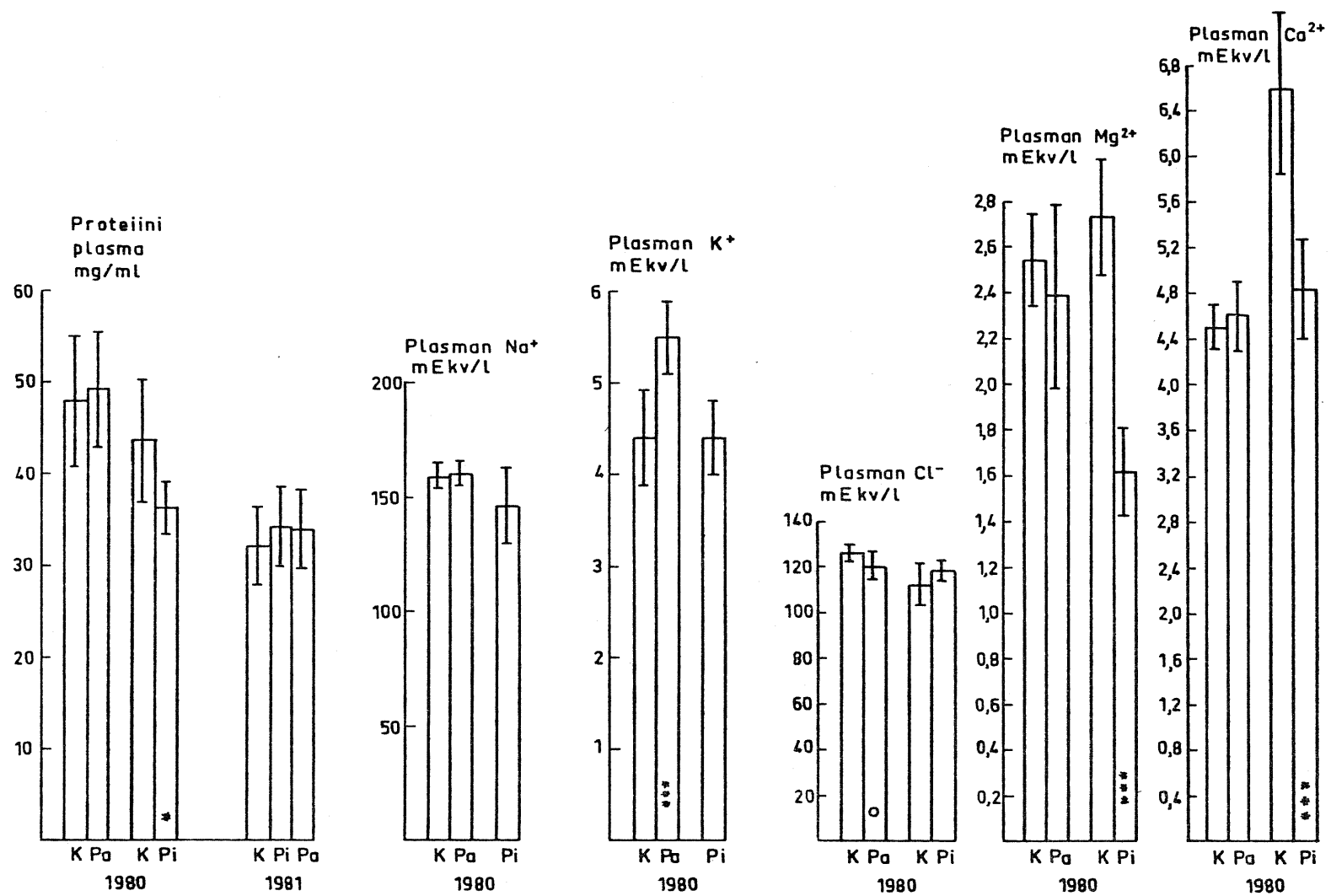


Kuva 3. Kirjolohen veren glukoosi- ja laktanttipitoisuudet sekä punasolujen adenosinitrifosfaattipitoisuus.

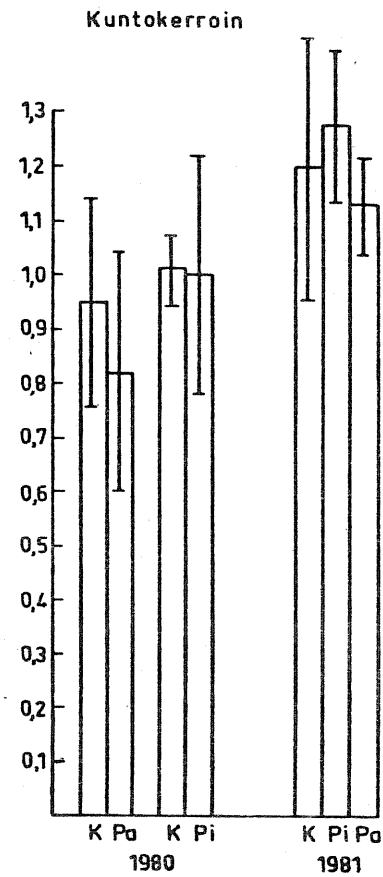
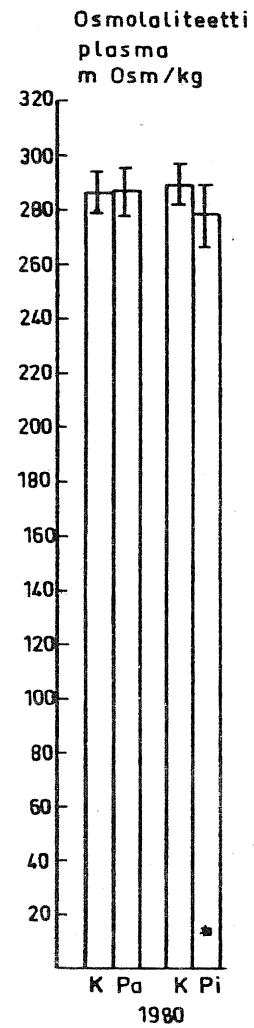


Kuva 4. Kirjolohen lihaksen ja maksan glykogeeni- ja proteiinipitoisuudet.





Kuva 5. Kirjolojen plasman proteiini- ja ionipitoisuudet.



Kuva 6. Kirjolohen plasman osmolaliteetti ja kalojen kuntokertoimet.

$K^+$  -ioni on solunsisäinen ioni, joka vaikuttaa hermo- ja lihastoimintoihin. Plasman kohonnut pitoisuus aiheutuu yleensä kudosisäilytyksestä. Paltajärvellä v. 1980 altistettujen kalojen plasman  $K^+$  -pitoisuuden nousu oli erittäin merkittävä.

Kalojen plasman  $Mg^{2+}$  -pitoisuus laski jonkin verran Paltajärvellä, mutta erittäin merkittävästi Pihlajaniemessä.

Plasman  $Ca^{2+}$  -pitoisuuden lasku johtuu osaksi munuaisten aktiivisen ionikuljetuksen häiriintymisestä. Pitoisuuden aleneminen oli erittäin merkittävä tehtaan alapuolella sumpueteissa kaloissa.

Plasman osmolaliteetti kuvastaa osmoottista painetta, johon  $Na^+$  - ja  $Cl^-$  -pitoisuudet vaikuttavat voimakkaaimmin. Pihlajaniemen kaloissa osmolaliteetin lasku oli merkittävä.

Kalojen kuntokerroin laski v. 1980 Paltajärvellä altistetuissa kaloissa selvästi.

#### Kudosisäilytysmuuttajat (kuva 7)

Plasman laktaattidehydrogenaasin (LDH) aktiivisuus osoitti laskevaa suuntaa molempina koevuosina molemmissa koepisteissä, samoin alkaalisen fosfataasin (AP) aktiivisuus vuoden 1981 altistuksessa ja v. 1980 Pihlajaniemen kaloissa. Paltajärven kaloissa suunta v. 1980 oli nouseva. Paperiteollisuuden jätevesien on havaittu alentavan kirjolohen ja järvitaimenen plasman LDH- ja AP-aktiivisuuksia (Oikari ja Soivio, 1978).

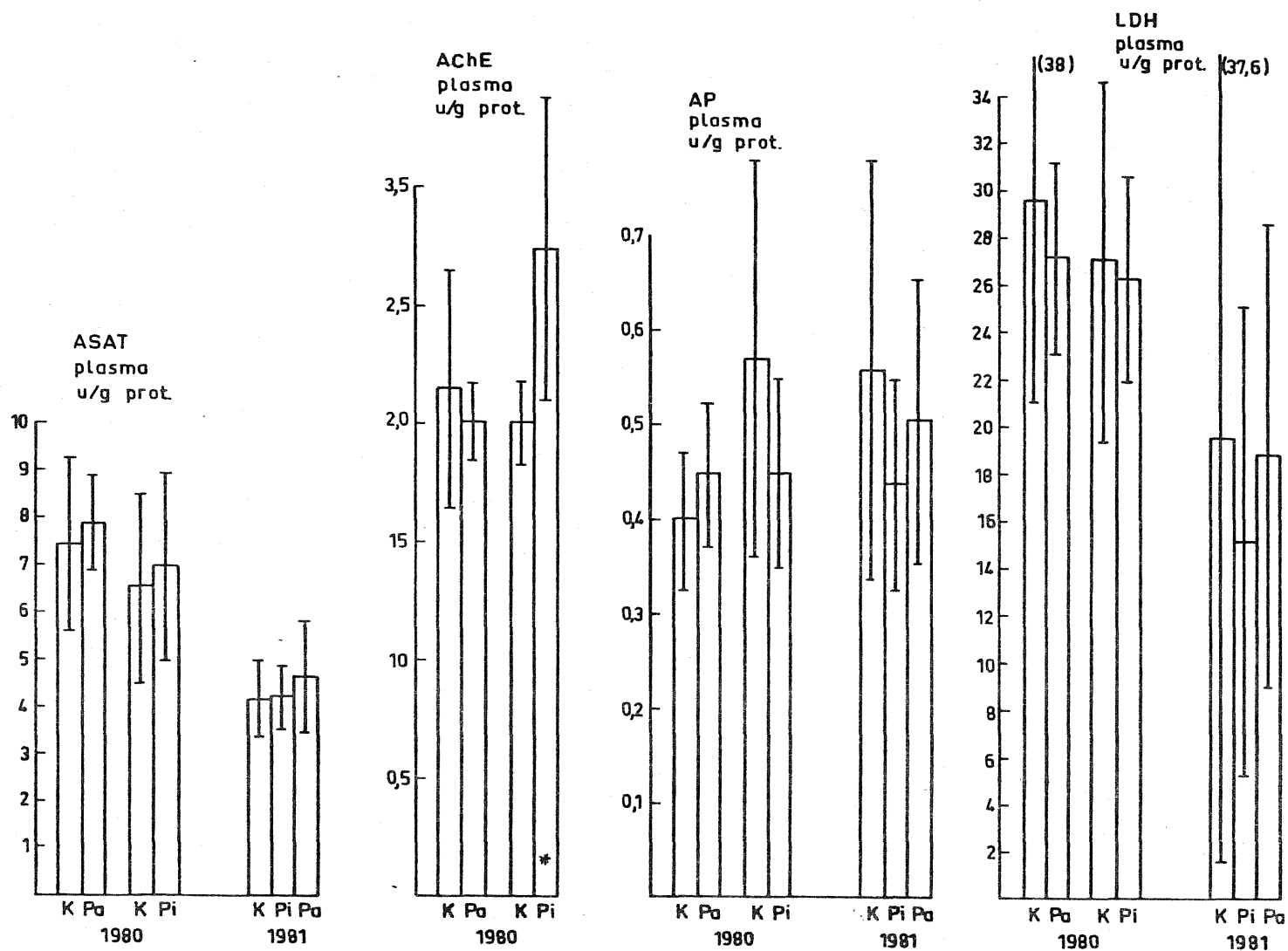
Aspartaattiaminotransferaasin (ASAT) aktiivisuus, jonka lisääntyminen plasmassa kuvastaa soluvaurioita, osoitti molemmissa koepisteissä molempina vuosina nousevaa suuntaa.

Plasman asetylkoliiniesteraasin (AChE) aktiivisuus oli kohonnut merkittävästi Pihlajaniemessä altistetuissa kaloissa. Plasman  $Ca^{2+}$  -pitoisuuden lasku, joka johtaa hermo- ja lihasyliärttyvyyteen liittyy osaltaan AChE-aktiivisuuden kohoamiseen. Plasman ChE-aktiivisuuden on havaittu kohoavan metsäteollisuuden jätevesien pilaamasta vesistöstä pyydetyissä hauissa (Oikari ym. 1979).

Lappeenrannassa v. 1977 tehdyssä vastaavanlaisessa kokeessa (Soivio ym. 1979) tulokset ASAT:n ja AP:n osalta olivat samansuuntaiset kuin Kajaanissa. AP-aktiivisuus laski molempien koepisteiden kaloissa. ASAT-aktiivisuus puolestaan nousi. Myös plasman AChE-aktiivisuudessa oli havaittavissa nousua Lappeenrannassa samoin kuin Kajaanissa v. 1980.

#### Vierasaineenvaihdunta- 1. detoksikaatiomuuttajat (kuva 8)

Toisen vaiheen detoksikaatioentsyymi UDP-GT muodostaa poistumiskelpoisia glukuronideja ja sen aktiivisuus kuvastaa kohotessaan elimistön lisääntyntä kykyä vapautua vierasaineista ja alentuessaan häiriötä tässä mekanismissa. BG-aktiivisuuden kohoaminen kuvastaa soluvaurioita ja aleneminen eliön lisääntyntä kykyä vapautua haitallisista aineista.

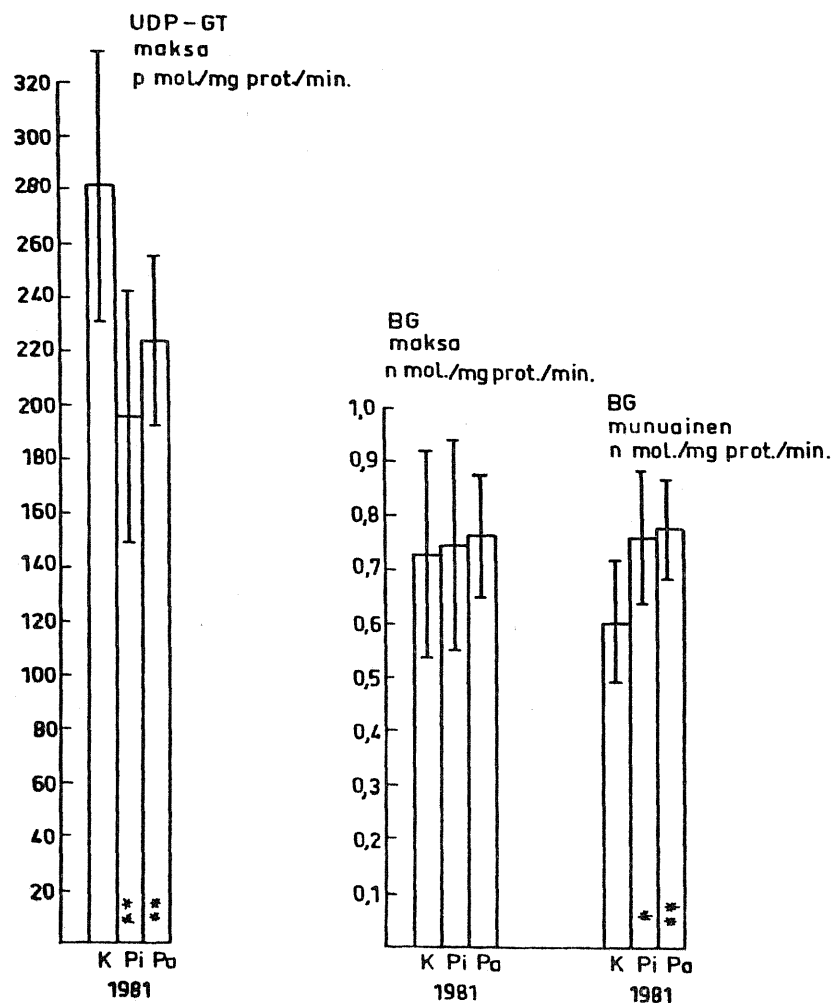


Kuva 7. Kirjolohen plasman aspartaattiaminotransferaasin (ASAT), asetyyli-  
koliiniesteraasin (AChE), alkaalisen fosfataasin (AP) ja laktaatti-  
dehydrogenaasin (LDH) aktiivisuudet.

Detoksikaatioentsyymeitä määritettiin ainoastaan 1981 altistetuista kaloista. Maksan ja munuaisen BG-aktiivisuudet olivat kohonneet molempien koepisteiden yksilöissä, munuaisten BG-aktiivisuus jopa merkitsevästi osoittaen siten kudolvaurioita. Kalojen maksan UDP-GT -aktiivisuus puolestaan oli laskenut merkitsevästi molemmissa koepisteissä, Pihlajaniemessä eniten osoittaen jätvesien detoksikaatiota häiritsevää vaikutusta.

Lappeenrannassa v. 1977 altistetuissa kaloissa BG- ja UDP-GT -aktiivisuudet antoivat samansuuntaiset tulokset.

Metsäteollisuuden jätvesien on havaittu häiritsevän kalojen vierasaineenvaihduntaa (Ahokas ym. 1976). Samoin sulfaattisellun keiton, kuorimon ja valkaisun jätevedet sekä hartsi-happoseos alentavat maksan UDP-GT -aktiivisuutta ja lisäävät BG-aktiivisuutta (Castrén ja Oikari 1978, Miettinen ym. 1982).



Kuva 8. Maksan UDP-glukuronosyylitransferaasin sekä maksan ja munuaisen -glukuronidaasin aktiivisuudet.

## Jäännöshappitesti

Vuoden 1980 kokeen yhteydessä suoritettu jäännöshappitesti antoi tulokseksi, että molemmissa koepisteissä altistetut kalat kuluttivat kokeen aikana enemmän happea kuin kontrollikalat. Samansuuntaisia tuloksia ovat saaneet Zanella ja Berben (1980) paperiteollisuuden jätevesialtistuksissa, vaikkakin heidän koejärjestelynsä olivat poikkeavat omistamme. Vaikka saadut tulokset poikkesivat testin periaatteesta ovat ne kuitenkin merkittäviä menetelmän edelleen kehittelyssä.

### 3.4.2 Haitallisten aineiden pitoisuudet vesistöissä ja niiden kertyminen kaloihin

Pääosan sellu- ja paperiteollisuuden tunnetuista ja vesieliöille, erityisesti kaloille, myrkyllisistä yhdisteistä muodostavat hartsihapot ja kloorifenolit. Hartsihapot ovat puun luonnollisia uuteaineita. Osa niistä vapautuu sellun keitossa, osa, kuten dehydroabietiinihappo syntyy siinä muista hartsihapoista. Valkaisuprosessissa saattaa syntyä myös kloorautuneita hartsihappoja. Osa hartsihappopäästöistä tapahtuu sellun mukana paperikoneiden jätevesiin. Kloorifenolit syntyvät puun luontaisista yhdisteistä pääasiassa sellun valkaisun yhteydessä. Varsinaisia kloorifenoleita (tri-, tetra- ja pentakloorifenoli) syntyy sellun valmistuksen ja sen valkaisun yhteydessä suhteellisen vähän. Vesistöihin varsinaisia kloorifenoleita joutuu myös mekaanisen puunjalostusteollisuuden käyttämistä puunsuoja-aineista. Näistä yhdisteistä pysyvin ja myrkyllisin vesistöissä on eniten klooriatomeja sisältävä pentakloorifenoli. Suurimman osan valkaisussa syntyvistä kloorifenoleista muodostavat kloorikatekolit. Niiden myrkyllisyydestä ja kerääntymisestä eliöihin tiedetään vielä vähän. Kolmas merkittävä kloorifenolien ryhmä on klooriguajakolit. Ne on todettu myrkyllisemmiksi yhdisteiksi kuin niitä vastaavat varsinaiset kloorifenolit.

Vuoden 1981 tutkimuksessa analysoidut hartsihappojen ja kloorifenolien pitoisuudet vesistöissä ja altistettujen kalojen plasmassa ja sapessa on esitetty taulukossa 4. Petäisenniskan vesianalyysitulokset ovat jonkin matkaa altistuspaikalta alavirtaan paikalta Kajaani 1 ja muualla altistuspaikalta ylävirtaan paikat Kajaani 7 ja Paltajärvi 30.

Vaikka vesinäytteiden analyysituloksia on vain yhdeltä näytteenottokerralta, kuvannevat tulokset tilannetta koko kala-altistuksen ajalta. Altistuksen alussa elokuun lopulla otetuista vesinäytteistä saatiin vesihallituksen tutkimuslaboratoriossa tetra- ja pentakloorifenolien osalta lähes samantaiset tulokset lukuunottamatta tehtaan välitöntä purkualuetta, jossa jätevedet eivät ole vielä tasaisesti sekoittuneet. Myöskään Kajaaninjoen virtaamissa ja tehtaiden tuotannossa ei ollut tapahtunut suuria muutoksia altistusten aikana.

Taulukko 4. Vuoden 1981 altistuksessa määritetyt hartsihappojen ja kloorifenolien pitoisuudet vedessä (ug/l) ja kalojen kudoksissa (ug/g) kuivapainoa ja tuorepainoa kohti ilmoitettuina.

	Petäisenniska			Pihlajaniemi			Paltajärvi		
	Vesi	Plasma	Sappi	Vesi	Plasma	Sappi	Vesi	Plasma	Sappi
Pimaarihappo	-	1	-	3	16	4	3	4	2
Sandarakopimaarihappo	-	-	-	1	-	5	-	1	2
Isopimaarihappo	-	1	-	5	33	17	3	3	5
Dehydroabietiinihappo	-	6	-	13	56	51	11	7	19
Abietiinihappo	-	5	-	6	18	5	3	5	-
Kokonaismäärä	-	13	-	28	123	82	20	20	28
Kokonaismäärä tuorep. kohti		0,65	-		6,1	13,0		1,0	4,5
3,4,6-trikloorifenoli	0,2	-	-	0,7	3,0	1,8	0,3	3,0	0,8
Tetrakloorifenoli	-	-	-	0,4	6,0	7,4	0,2	3,0	3,6
Pentakloorifenoli	0,2	-	-	0,3	2,0	2,6	0,2	1,0	1,9
Varsinaiset kloorifenolit	0,4	-	-	1,4	11,0	11,8	0,7	7,0	6,3
Triklooriguajakoli	-	-	-	0,5	-	1,7	0,1	-	0,3
Tetraklooriguajakoli	-	-	-	0,3	3,0	5,1	-	4,0	1,7
Klooriguajakolit yhteensä	-	-	-	0,8	3,0	6,8	0,1	4,0	2,0
Trikloorikatekoli	-	-	-	0,9	1,0	-	0,2	2,0	-
Tetrakloorikatekoli	-	-	-	1,2	-	0,4	0,1	-	-
Kloorikatekolit yhteensä	-	-	-	2,1	1,0	0,4	0,3	2,0	-
Kloorifenolien kokonaismäärä	0,4	-	-	4,3	15,0	19,0	1,1	13,0	8,3
Kokonaismäärä tuorep. kohti					0,75	3,0		0,65	1,3

Tuloksista voidaan todeta, että vertailualueella Petäisenniskassa on vedessä hyvin pieniä määriä tri- ja pentakloorifenolia. Tehtaan alapuolisella vesialueella on hartsihappoja vedessä enemmän kuin kloorifenoleita. Tämä oli odotettua, koska yli puolet kaikista jätevesistä on peräisin sellun keitosta (vrt. taulukko 7). Kloorifenoleista oli vesinäytteissä suurin ryhmä Pihlajaniemessä, lähinnä tehdasta kloorikatekolit kuten valkaisuvesissäkin. Paltajärvellä olivat varsinaiset kloorifenolit pysyvämpinä yhdisteinä suurin ryhmä.

Tarkasteltaessa selluteollisuuden päästöissä esiintyvien yhdisteiden aiheuttamaa kaloihin kohdistuvaa kemiallista kuormitusta on analyysikohteiksi valittu plasma- ja sappinäytteet. Pitoisuudet näissä näytteissä kuvaavat yhdisteiden ottoa, kiertoa, detoksikaatiota ja erittymistä kalassa. Plasma- ja sappianalyysit kuvaavat siten nimenomaan kalojen fysiologisiin toimintoihin vaikuttavaa kemikaalikuormitusta. Kalojen käyttökelpoisuuden kannalta merkityksellistä kemikaalikuormitusta kuvaa hartsihappojen ja kloorifenolien kerääntyminen kalojen lihakseen, josta kalojen haju- ja makuhaitat pääasiassa johtuvat.

Koska kuiva-ainepitoisuudet plasmassa (n. 5 %) ja sapessa (n. 16 %) eroavat suuresti toisistaan on taulukkoon laskettu tulosten tarkastelua varten myös tuorepainopitoisuudet hartsihappojen ja kloorifenolien kokonaismääriä kohti.

Petäisenniskassa vedessä todetut tri- ja pentakloorifenolien pitoisuudet olivat hyvin pieniä, eikä kerääntymistä kaloihin voitu todeta. Sen sijaan kalojen plasmasta voitiin todeta pieniä määriä hartsihappoja, joita vedestä ei todettu.

Yksittäisten yhdisteiden kerääntymisestä voidaan todeta, että hartsihapoista dehydroabietiinihappoa esiintyi eniten sekä plasmassa että sapessa. Vastaavaa on todettu aikaisemmin sekä laboratoriokokeissa (Miettinen ym. 1982), että vesistöaltistuksissa (Oikari ym. 1980).

Varsinaisista kloorifenoleista tetrakloorifenoli oli kertyvin yhdiste. Kerääntymistä tapahtui pienemmistä vesistöpitouksista ( $< 0,5 \text{ ug/l}$ ) kuin on aikaisemmin todettu. Täsmälleen samat havainnot voidaan todeta tetraklooriguajakolinkin osalta (vrt. Oikari ym. 1980). Samansuuntaisen kerääntymistaipumuksen näiden kahden yhdisteen osalta ovat todenneet myös Paasivirta ym. 1980 hauesta. Kloorikatekoleista valkaisun pääkomponenttia trikloorikatekolia todettiin myös kudonäytteistä eniten.

Taulukkoon 5. on laskettu hartsihappojen ja kloorifenoleiden konsentraatiokertoimet ja näiden yhdisteiden erityksen luonnetta kuvaavat sappi/plasma-konsentraatiosuhteet (S/P). Hartsihappojen konsentraatiokertoimet ovat huomattavasti suuremmat kuin mitä todettiin Etelä-Saimaalla tehdyssä altistuksessa (Oikari ym. 1980). Altistusaika tuolloin oli kuitenkin vain enintään 10 päivää. Plasman ja sapsen konsentraatiokertoimien suhde hartsihapoilla on kuitenkin samansuuntainen kuin todettiin Etelä-Saimaalla eli plasmassa alle puolet sapessa todetuista.



Oikari ja Holbom (1981) ovat tarkastelleet sappi/plasma-konsentraatiosuhdetta hartsihapoilla tehdyissä akuuteissa, ja pitkäaikaisissa kalatesteissä. Milloin suhde on alle 1 on kyseessä hartsihappojen passiivinen erittyminen sappeen akuuteissa myrkytystapauksissa. Suhteen ollessa selvästi suurempi kuin 1 on kyseessä pitkäaikaista altistumista osoittava hartsihappojen aktiivinen erittyminen verenkierron kautta maksan kautta sappeen. Tutkijat toteavat, että tällainen pitoisuuksien tarkastelutapa saattaa helpottaa kalakuolemien selvittelyä puunjalostusteollisuuden jätevesien vaikutusalueilla. Tässä tutkimuksessa S/P-suhteet (2,1-4,5) osoittivat hartsihappojen aktiivista erittymistä sappeen. Kloorifenolien kohdalla vastaavat S/P-suhteet olivat 2,0-4,0.

Taulukko 5. Hartsihappojen ja kloorifenolien konsentraatio-kertoimet ja sapen ja plasman konsentraatio-suhteet.

	Hartsihapot			Kloorifenolit		
	Plasma	Sappi	S/P	Plasma	Sappi	S/P
Pihlajaniemi	220	465	2,1	175	705	4,0
Paltajärvi	50	225	4,5	590	1210	2,0

### 3.4.3 K a l o j e n h a j u - j a m a k u t u t k i m u k s e t

Altistettujen kalojen hajun ja maun analyysitulokset ovat taulukossa 6. Petäisenniskassa altistetuissa kaloissa ei ollut vierasta hajua eikä makua. Ne olivat syötäviksi kelpaavia. Pihlajaniemessä, lähimpänä tehdasta altistetut kalat saivat huonoimman pistemäärän ja ne olivat syömäkelvottomia kuten Paltajärvelläkin altistetut kalat, jotka saivat hieman paremman pistemäärän. Pihlajaniemen kaloissa oli erittäin voimakas jäteliemen ja pihkan maku. Paltaselän kaloissa jäteliemen maku oli voimakas, sivuhajuna mm. öljyä ja kumia muistuttavaa hajua.

Taulukko 6. Kalojen maku- ja hajuanalyysit. Suurin pistemäärä 18.

	Raakana	Keitettynä		Yht.
	Haju	Haju	Maku	
	0-4	0-4	0-10	
Petäisenniska	3,1	3,0	7,1	13,2
Pihlajaniemi	2,0	0,8	1,4	4,2
Paltajärvi	2,1	1,3	2,5	5,9

### 3.4.4 Y h t e e n v e t o v e s i s t ö a l t i s t u k s e n t u l o k s i s t a

Hartsihappojen ja kloorifenoleiden pitoisuudet kalojen kudoksissa olivat suurimmillaan lähimpänä tehtaita Pihlajaniemessä. Kloorifenolien kertyminen oli kuitenkin voimakkainta Paltajärvellä altistettujen kalojen kudoksissa. Kalojen haju- ja makuhaitat olivat voimakkaimpia Pihlajaniemessä, jossa samoin kuin Paltajärvellä altistetut kalat arvosteltiin syömäkelvottomiksi.

Kalojen fysiologiassa voitiin todeta lukuisia muutoksia. Pihlajaniemessä altistettujen kalojen veren hapenkuljetuskyky oli alentunut. Paltajärvellä sen sijaan kalojen veren hapenkuljetuskyky oli sopeutunut muuttuneisiin olosuhteisiin.

Kalojen hiilihydraattiaineenvaihdunnassa ja vesi-ionitasapainossa tapahtui jätevesien aiheuttamia muutoksia, jotka olivat Pihlajaniemessä voimakkaampia kuin Paltajärvellä.

Kudosvaurioita osoittavissa muuttujissa todettiin samanlaisia muutoksia kuin aikaisemmissa selluteollisuuden vaikutusalueilla tehdyissä vesistöaltistuksissa. Kalojen vierasaineenvaihdunnan todettiin myös häiriintyneen. Nämäkin muutokset olivat Pihlajaniemessä voimakkaampia kuin Paltajärvellä.

Kalojen fysiologia oli kaikenkaikkiaan selvästi muuttunut, joten ne eivät kestä äkillisiä tai voimakkaita veden laadun muutoksia, kuten Pihlajaniemessä v. 1980 todettiin.

#### 4 J Ä T E V E S I E N M Y R K Y L L I S Y Y S K A L O I L L E

##### 4.1 KOEJÄRJESTELYT

Vuoden 1981 altistuksen aikana tehtiin kaloille eri prosessivesien akuuttia myrkyllisyyttä kartoittavat testit (LC 50 96h). Koekaloina olivat 1-kesäiset kirjolohet (paino n. 5 g), jotka hankittiin samalta laitokselta kuin kalat vesistöaltistuksiin. Kokeet tehtiin staattisina siten, että koevettä ei vaihdettu kokeen aikana. Kaloja ei myöskään ruokittu kokeen aikana. Kalojen määrä koeakvaariossa oli suositusten mukainen eli n. 1 g kalaa vesilitraa kohti. Hiljaisella ilman kuplituksella koevesien hapen kyllästeisyys pystyttiin pitämään yli 70 %. Kokeet tehtiin sellutehtaan, valkaisimon, paperikone 1:n sekä vesistöön purkautuvasta jätevedestä. Ennen kokeita jätevedet neutraloitiin lipeällä lähelle neutraalia pH:ta sellutehtaan jätevesien pH:sta n. 6,0-7,0, valkaisimon n. 2,5, paperikone 1:n n. 4,0, lähtevän jäteveden n. 3,0.

Koska ensimmäisessä testissä, johon jätevedet kerättiin 14.-17.9., kuoli myös runsaasti puhtaan vertailuryhmän kaloja (syytä ei pystytty selvittämään kalanviljelylaitokselta eikä vesilaboratorion vetenään käyttämästä Kajaanin maalauskunnan pohjavedestä), tehtiin vielä toinen myrkyllisyytesti, johon prosessi- ja jätevedet kerättiin 22.-24.9. Näissä jälkimmäisissäkin testeissä kuoli joitakin kontrollikaloja, joten senkin tulokset ovat vain suuntaa-antavia.

Taulukko 7. Jätevesien myrkyllisyyden määrittämisessä tutkittujen tuotantoyksiköiden tuotanto ja jätevesien määrä sekä tehtaiden lähtevän jäteveden määrä ajanjakson 22.-24.9. keskiarvoina.

	Tuotanto (t)	Jätevesimäärä (m <sup>3</sup> /d)
Sellutehdas	199	113 000
Valkaisimo	198	27 000
Paperikone 1	83	5 700
Lähtevä jätevesi		150 813

Taulukko 8. Prosessivesistä (22.-24.9.) analysoitujen yhdisteiden pitoisuudet (ug/l) ja niiden akuutti myrkyllisyys (LC 50 mg/l) lohikaloille.

	Sellutehdas	Valkaisimo	Paperikone 1	Jätevesi	LC 50
Palmitiinihappo	129	78	21	81	
Linoleenihappo	120	-	43	83	
Linolihappo	105	-	103	141	
Öljyhappo	970	15	65	267	
Steariinihappo	65	-		7	
Pimaarihappo	308	-	31	82	0,8
Sandarakopimaarihappo	177	-	25	75	
Isopimaarihappo	511	-	80	217	0,4
Dehydroabietiinihappo	1630	545	207	725	1,1
Abietiinihappo	2120	-	120	480	0,7
Hartsihapot yhteensä	4746	545	463	1579	
Trikloorifenoli	2	50	-	10	2,6
Tetrakloorifenoli	17	6	-	7,5	0,6
Pentakloorifenoli	2	2	-	1,8	0,1
Triklooriguajakoli	-	20	-	13	0,8
Tetraklooriguajakoli	-	13	-	1,9	0,3
Trikloorikatekoli	-	60	-	26	0,9
Tetrakloorikatekoli	-	44	-	22	0,4
Kloorifenolit	21	58	-	19,3	
Klooriguajakolit	-	33	-	14,9	
Kloorikatekolit	-	104	-	48,0	
Kloorifenolit yhteensä	21	195	-	82,2	

## 4.2 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

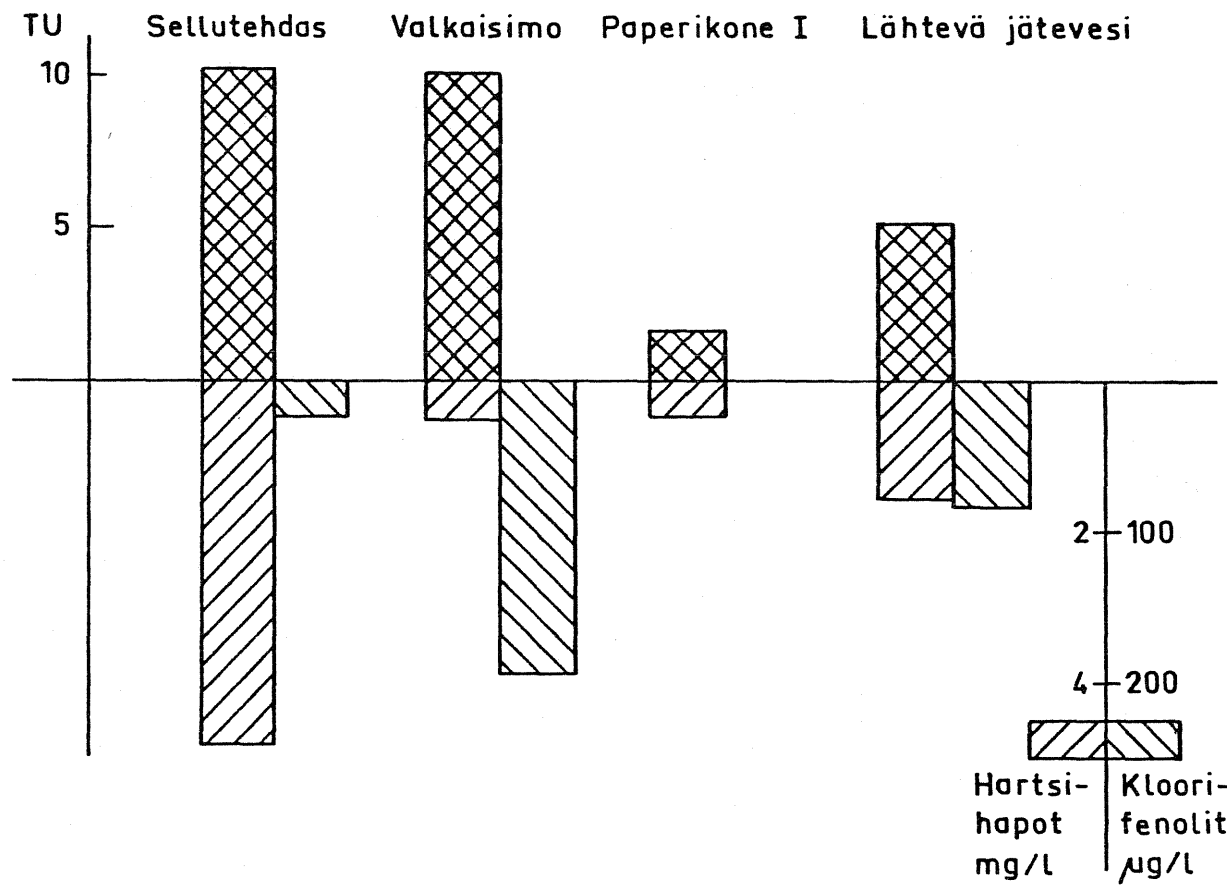
Eri prosessien tuotanto- ja jätevesimäärät ovat taulukossa 7. Prosessivesistä ja lähtevästä jätevedestä analysoitujen yhdisteiden pitoisuudet ovat taulukossa 8. Taulukossa on myös yksittäisten yhdisteiden akuutin myrkyllisyyden (LC 50) arvoja lohikaloille Leachin ja Thakoren (1975, 1976) ja Vossin ym. (1980, 1981) mukaan. Sellutehtaan jätevedessä pääkomponenttina olivat hartsihapot, yhteensä 4,7 mg/l. Muita komponentteja olivat rasvahapot, joilla kuitenkin ei ole suurta merkitystä toksisuuden kannalta. Jokaista kloorattua fenolia oli pieniä määriä, samoin kuin  $\beta$ -sitosterolia. Valkaisimon jätevesissä pääkomponenttina oli prosessissa syntyvät kloorifenolit. Rasvahappoja ja hartsihappoja oli ainoastaan yksittäisiä yhdisteitä. Yksittäisistä kloorifenoleista runsaimmin esiintyi trikloorikatekolia, joka Vossin ym. (1981) tutkimusten mukaan on valkaisun happaman vaiheen pääasiallinen myrkyllisyyden aiheuttaja. Sen LC 50 arvoksi arvioitiin 0,89 mg/l.

Paperikone 1:n jätevesissä oli vain rasvahappoja ja hartsihappoja, jälkimmäisiä n. 0,46 mg/l. Lähtevä jätevesi sisälsi kaikkia edellämainittuja yhdisteitä. Hartsihappojen kokonaismäärä oli 1,6 mg/l ja kloorifenolien 82 ug/l.

Erillisten jätevesien myrkyllisyydet (taulukko 9) tilavuusprosentteina olivat: sellutehdas 8,7 (95 %:n luotettavuusrajat 6,8-11,0), valkaisimo 9,9 (8,0-12,3), lähtevä jätevesi 19,2 (15,6-23,7) ja paperikone 1 74,3 (54,2-102,0). Näistä tuloksista ja jätevesianalyyseistä voidaan todeta (kuva 9), että sellutehtaan ja paperikone 1 jätevesien pääasiallinen myrkyllisyyden aiheuttaja oli hartsihapot. Paperikone 1:n jätevesien myrkyllisyys oli vain noin kymmenesosa sellutehtaan jätevedelle määritetystä kuten oli myös hartsihappojen pitoisuus. Valkaisimon jätevesien myrkyllisyys aiheutui pääosin kloorifenoleista. Saadut toksisuusarvot olivat samansuuntaisia kuin v. 1973 vastaavilla jätevesillä tehdyt tutkimukset (Karttunen 1973). Pitoisuustaso oli tässä tutkimuksessa kuitenkin hieman korkeampi, koska jätevedet neutraloitiin ennen kokeita.

Taulukko 9. Jätevesien myrkyllisyys (LC 50) 95 % luotettavuusrajoineen, myrkyllisyysyksikkö (TU), myrkyllisyyssemissio (TER) ja myrkyllisyyssemissio suhteutettuna tuotantoon (TEF).

	LC 50 tilav. %	TU	TER	TEF
Sellutehdas	8,7 (6,8-11,0)	11,5	1300	6530
Valkaisimo	9,9 (8,0-12,2)	10,1	273	1377
Paperikone 1	74,3 (54,2-102,0)	1,35	7,7	93
Lähtevä jätevesi	19,2 (15,6-23,7)	5,21	786	



Kuva 9. Tutkittujen jätevesien myrkyllisyys (TU) sekä niistä määritettyjen hartsi-  
happojen ja kloorifenolien kokonaispitoisuudet.

Taulukkoon 9. on laskettu myös muita jätevesien myrkyllisyyttä kuvaavia suureita. Myrkyllisyysyksikkö, TU ( $100 \cdot LC 50^{-1}$ ) ilmoittaa mm. akuutin toksisuuden poistamiseksi tarvittavan laimennuskertoimen. Myrkyllisyyssemissio, TER (TU  $\cdot Q$ ,  $1000 m^3/d$ ) ilmoittaa eri prosessien myrkkynuorman. Sellutehtaan myrkkynuorman arvo 1300 on varsin korkea ja samaa suuruusluokkaa kuin yleensä vanhoissa sellutehtaissa. TEF-arvo (TU  $\cdot Q/P$ ,  $m^3/t$ ) suhteuttaa myrkyllisyyssemissiön tuotantoon.

## 5 T I I V I S T E L M Ä

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on ollut selvittää Kajaani Oy:n sulfiittiselluloosa- ja paperitehtaiden jätevesien vaikutusta vastaanottavassa vesistössä Kajaaninjoessa ja Paltajärvellä sumputettujen kirjolohien fysiologiseen tilaan. Lisäksi määritettiin vesistöstä hartsihapojen ja kloorifenoleiden pitoisuudet ja kertyminen koekaloihin sekä koekalojen haju- ja makuominaisuudet. Tehtaiden tärkeimmistä prosessivesistä määritettiin niiden akuutti myrkyllisyys kirjolohelle sekä niiden eliöille haitallisten yhdisteiden pitoisuudet.

Kirjolohien veriarvoissa sekä aineenvaihduntaa, kudosaaurioita ja vierasaineenvaihduntaa kuvaavissa muuttujissa todettiin jätevesien aiheuttamia muutoksia. Muutokset olivat voimakkaimpia tehtaan lähialueella Pihlajaniemessä. Kalojen heikentynyt kunto vaikeuttaa niiden selviytymistä äkillisistä tai voimakkaista veden laadun muutoksista. Hartsihapojen ja kloorifenoleiden pitoisuudet olivat kalojen plasmassa ja sapessa suurimmillaan Pihlajaniemessä, samoin kalojen haju- ja makuhaitat, joiden perusteella kaikki purkuvesistössä altistettut kalat olivat syömäkelvottomia. Tämän tutkimuksen tulosten perusteella purkuvesistön tila oli kalatalouden kannalta hyvin huono.

Akuutti myrkyllisyys kirjolohelle oli suurin sellutehtaan ja valkaisimon jätevesillä (< 10 tilav. %). Sellutehtaan jätevesien myrkyllisyys aiheutui pääosin hartsihapoista ja valkaisimon jätevesien myrkyllisyys kloorifenoleista. Vesistöön johdettava jätevesi oli myös melko myrkyllistä (~ 20 tilav. %) ja sen myrkyllisyyssemissio korkea.

## K I R J A L L I S U U S

- Ahokas, J.T., Kärki, N.T., Oikari, A. & Soivio, A. 1976. Mixed function monooxygenase of fish as an indicator of pollution of aquatic environment by industrial effluent. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16 (3): 270-274.
- Castrén, M. & Oikari, A. 1978. Hartsihapojen sekä metsäteollisuuden jätevesien pilaaman veden vaikutuksista kalojen detoksikaatioaineenvaihduntaan. PuPro, moniste.
- Erkoma, K. & Mäkinen, I. & Sandman, O. 1977. Vesiviranomaisen ja julkisen valvonnan alaisten vesitutkimuslaitosten fysikaaliset ja kemialliset analyysimenetelmät. Vesihallituksen tiedotus 121.

- Holmbom, B. 1980. A procedure for analysis of toxic compounds in pulp and paper mill waste waters. *Paperi ja Puu* 62 (9): 523-531.
- Karttunen, J. 1973. Tutkimusselostus Kainuun vesipiirin suorittamasta akvaariokoesarjasta, joka suoritettiin 27.9.-21.10.1973 ja jossa tutkittiin Kajaani Oy:n jätevesien vaikutusta järvitaimeniin. Moniste 7 s.
- Kruzynski, G. 1979. Ph.D. thesis. University of B.C. Vancouver B.C.
- Kuusi, T. 1973. Kalojen aistinvaraisesta arvostelusta ja arvostelun perusteista. *Suomen Kalastuslehti* 80: 45-50.
- Leach, J.M. & Thakore, A.N. 1975. Isolation and identification of constituents toxic to juvenile rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in caustic extraction effluents from kraft pulp mill bleach plants. *J. Fish Res. Bd. Can.* 32: 1249-1257.
- Leach, J.M. & Thakore, A.N. 1976. Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *Tappi* 59 (2): 129-132.
- Miettinen, V., Lönn, B-E. ja Oikari, A. 1982. Effects of biological treatment on the toxicity for fish of combined debarking and kraft pulp bleaching effluent. *Paperi ja Puu* 64 (4): 251-253.
- Mc Leay, D.J. 1973. Effects of a 12-hr and 25-day exposure to kraft pulp mill effluent on the blood and tissues of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *J. Fish. Res. Board Can.* 30: 395-400.
- Mc Leay, D.J. & Brown, D.A. 1979. Stress and chronic effects of untreated and treated bleached kraft pulpmill effluent on the biochemistry and stamina of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 36: 1049-1059.
- Oikari, A. ja Soivio, A. 1978. Metsäteollisuuden pilaaman Vätanjärven veden vaikutuksista järvitaimenen ja kirjolohen fysiologiaan. PuPro, moniste.
- Oikari, A., Soivio, A., Tuurala, H., Nyholm, K., Kajava, R. ja Miettinen, V. 1979. Fysiologisia tutkimuksia likaantuneiden vesistöjen hausta (*Esox lucius* L.) ja tulosten soveltuvuudesta veden laadun arvioinnissa. *Vesihallituksen tiedotus* 166: 1-49.
- Oikari, A., Holmbom, B., Änäs, E. Bister, H. 1980. Distribution in a recipient lake and bioaccumulation in fish of resin acids from kraft pulp mill waste waters. *Paperi ja Puu* 62 (4a): 193-202.
- Oikari, A. & Holmbom, B. 1981. Analysis of trout bile can be used for monitoring resin acids load in receiving waters. Proceedings of workshop on effects of pulp mill bleaching effluents on the northern receiving waters. Helsinki 1981.

- Paasivirta, J., Särkkä, J., Leskijärvi, T. & Roos, A. 1980. Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains. Chemosphere 9: 441-456.
- Soivio, A., Oikari, A., Miettinen, V., Castrén, M., Ruoppa, M. ja Tuurala, H. 1979. Kalan fysiologisen tilan muutok-  
sista puunjalostusteollisuuden vaikutusalueella.  
Vesihallituksen tiedotus 166: 51-77.
- Voss, R.H., Wearing, J.T., Mortimer, R.D., Kovacs, T. & Wong, A. 1980. Chlorinated organics in kraft bleachery effluents. Paperi ja Puu 62 (12): 809-814.
- Voss, R.H., Wearing, J.T. & Wong, A. 1981. Effect of softwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds. Pulp and Paper Can. 82 (2): 97-105.
- Zanella, E.F. & S.A. Berben 1980. Evaluation of methodologies for the determination of acute toxicity in pulp and paper effluents. Tappi 63 (3): 77-82.





